

磷酸酯功能化超高分子量聚乙烯纤维的制备及其铀吸附性能

金长先 邵大冬 高乾宏

(南京理工大学环境与生物工程学院 南京 210094)

摘要 通过预辐射接枝技术将甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 引入到超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维表面, 然后与 (2-氨基乙基) 膦酸二乙酯进行开环反应, 从而制备出应用于含铀废液处理的磷酸酯功能化超高分子量聚乙烯 (UHMWPE-g-DEPP) 纤维。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、热重分析仪 (TGA) 和扫描电镜 (SEM) 等对改性前后纤维表面的化学结构、组成、热稳定性以及微观形貌等性能进行表征分析。为了研究该纤维对含铀废液中微量铀的去除性能, 重点考察了起始溶液 pH、初始离子浓度、吸附时间和温度等因素的影响。实验结果表明: UHMWPE-g-DEPP 在室温条件下 8 h 可达到吸附平衡; 在 25 °C、pH=5.0、 $m/V=0.2$ g/L 的条件下吸附量达到最大 (113.2 mg/g)。该吸附过程遵循准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 且该纤维表现出良好的循环使用性能和吸附选择性能。

关键词 铀, 超高分子量聚乙烯, (2-氨基乙基) 膦酸二乙酯, 辐射接枝

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0126

Phosphate-functionalized ultrahigh-molecular-weight polyethylene fiber: preparation and uranium adsorption performance

JIN Changxian SHAO Dadong GAO Qianhong

(School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT Glycidyl methacrylate (GMA) was grafted onto an ultrahigh-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) fiber through pre-irradiation grafting, and further modified with diethyl (2-aminoethyl) phosphonate. A novel type of phosphate-functionalized fiber (UHMWPE-g-DEPP) was successfully prepared for the separation and recovery of trace uranium in radioactive wastewater. The chemical structure, surface functional groups, stability, micro morphology, and other physical and chemical properties of the fiber materials were analyzed by X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. The principal factors affecting the U(VI) adsorption performance of the UHMWPE-g-DEPP fiber were investigated, including pH of the aqueous solution, contact time, temperature, and coexisting ions. The experimental results showed that UHMWPE-g-DEPP can achieve an adsorption equilibrium at

基金资助: 国家自然科学基金 (21976089、22176098) 资助

第一作者: 金长先, 男, 1998 年 10 月出生, 南京理工大学在读硕士研究生

通信作者: 邵大冬, 博士, 教授, E-mail: shaodadong@126.com; 高乾宏, 博士, 讲师, E-mail: gaoqianhong@njjust.edu.cn

收稿日期: 初稿 2022-11-14; 修回 2023-01-07

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976089, 22176098)

First author: JIN Changxian (male) was born in October 1998, and now he is a graduate student at Nanjing University of Science and Technology

Corresponding author: SHAO Dadong, doctoral degree, professor, E-mail: shaodadong@126.com; GAO Qianhong, doctoral degree, Lecturer, E-mail: gaoqianhong@njjust.edu.cn

Received 14 November 2022; accepted 07 January 2023

room temperature within 8 h and the maximum adsorption capacity (113.2 mg/g) at 25 °C, pH = 5.0, and $m/V = 0.2$ g/L. The adsorption kinetic pattern was in good agreement with the pseudo-second-order model, and the adsorption equilibrium follows the Langmuir isotherm model well. The phosphate-functionalized fiber showed good recycling and adsorption selectivity.

KEYWORDS Uranium, Ultra high molecular weight polyethylene, Diethyl (2-aminoethyl) phosphonate, Radiation grafting

CLC TL13

近20年来,放射性废水的防治与处理已成为全球关注的热点问题^[1-2]。铀矿开采、冶炼、核燃料元件生产以及乏燃料处置过程中会产生大量含铀废水,这些废水难以通过环境中的微生物或化学方法净化,能够长期残留在自然环境中,进而通过生物富集、食物链和饮用水等途径进入人体,以化学毒性和内照射两种方式对人体健康产生长远危害^[3]。世界卫生组织建议:饮用水中铀的允许质量浓度不能高于0.03 mg/L。水体中铀酰离子的有效去除不仅有利于生态环境,而且有益于铀资源的回收利用^[4-6]。

含铀废水的处理方法目前主要有沉淀、电化学、光催化、膜分离和吸附法等^[7],其中吸附法因其成本低、操作简单、选择性强、可重复使用等特性而被广泛应用^[8-10]。含铀废水的放射性、低pH和组成复杂的溶液条件使得从废水中高效分离出目标金属离子面临着极大的挑战^[2,11]。20世纪60年代以来,国内外科学家开展了广泛的研究,并逐渐聚焦于新型吸附材料的开发,如水凝胶^[12]、氧化石墨烯^[13]、纳米零价铁^[14]、金属层状硫化物^[15]、介孔材料^[16]、金属有机框架以及合成纤维状吸附材料等^[17-19]。相较于粒状和粉末状吸附剂,纤维状吸附材料具有以下特点:比较大的比表面积,吸附速度较快,易循环使用和再生,成本低和机械性能稳定等。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维因其具有良好的化学稳定性和优异的力学性能而被广泛应用到军事、国防和医疗等众多领域^[20]。研究表明:表面改性后的UHMWPE纤维可应用于放射性废水的处理^[21-22]。目前针对UHMWPE纤维改性方法主要有物理和物理-化学方法,其中物理-化学改性方法主要是通过物理方法对纤维材料进行预处理之后,再通过化学方法对其表面进行修饰。常用的物理处理方法有等离子体处理法、紫外光接枝、高能射线辐照接枝和电晕放电处理等^[23]。例如于瑞等^[24]采用辐射接枝和原子转移自由基聚合

在聚乙烯纤维上引入偕胺肟基团,并应用于海水提铀研究。结果显示,在真实海水中吸附96 h后对铀的吸附容量可达7.46 mg/g,且循环使用8次后仍保留良好的铀吸附性能。李荣等^[10]首先采用辐射技术在UHMWPE表面接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),进而与磷酸反应制备出一种磷酸功能化的聚乙烯材料,结果表明,在大量干扰离子存在的条件下该纤维对铀酰离子仍具有优异的吸附选择性。

此外,吸附材料表面的官能团类型和含量直接决定了该吸附材料的性能,其中磷酸酯基团由于其具有优异的稳定性、无毒环保以及对铜系元素的高络合力等优点而被广泛应用于含铀废水的处理^[25-27];不仅如此,磷酸盐类材料因其优异的亲水性能而能够充分分散于溶液中,具备快速的吸附动力学。相对于最常见的酰胺化吸附材料,磷酸盐类吸附剂无需繁琐的氨肟化和碱处理^[28],这有益于改性材料的规模化及可持续发展。例如Di等^[25]通过(2-甲基丙烯氧基乙基)磷酸酯聚合制备得到一种超交联磷酸酯基聚合物(HCPP),骨架结构上密集的磷酸酯基团表现出与铀酰离子的高亲和力。Wei等^[29]开发了一种基于SBA-15的具有共价连接和磷酸酯基团的新材料用于从海水中提取铀,该功能材料表现出对铀的高选择性吸附和快速的吸附动力学。

本研究以力学性能优异和化学性能稳定的UHMEPE纤维为基材,采用电子束预辐射接枝技术将GMA修饰在其表面,然后通过环氧开环反应引入磷酸酯基团,制备出UHMWPE-g-DEPP吸附材料,并详细研究了该材料的微观结构和吸附性能。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

UHMWPE纤维(FT-103)购自北京同益中特

种纤维科技发展有限公司, 分子量150万以上, 线密度3.6旦, 直径15 μm 。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)购自Sigma-Aldrich试剂公司; N-(2-溴乙基)邻苯二甲酰亚胺购自上海毕得医药科技股份有限公司; 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)购自南京化学试剂; 六水硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自湖北楚威盛化工集团。其他化学试剂均购自国药集团。所有化学品均为分析纯, 使用前未做进一步处理。

1.2 (2-氨基乙基)磷酸二乙酯的制备

200 mL 亚磷酸三乙酯和59 g N-(2-溴乙基)邻苯二甲酰亚胺在氮气氛围、160 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热反应12 h。反应结束后通过减压蒸馏和快速柱色谱(流动相为乙酸乙酯)进行纯化处理, 得到的固体产物60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后经核磁(NMR, AVANCE

III 500 MHz, 瑞士布鲁克)确认为[2-(1, 3-二氢-1, 3-二氧代-2H-异吲哚-2-基)乙基]磷酸二乙酯(产率: 92%)。将20 g [2-(1, 3-二氢-1, 3-二氧代-2H-异吲哚-2-基)乙基]磷酸二乙酯和55.5 g 水合肼溶于750 mL 无水乙醇中, 在常温下机械搅拌反应12 h后过滤去除固体副产物, 然后通过减压蒸馏即可得到最终产物(2-氨基乙基)磷酸二乙酯(产率: 95%)^[30]。通过核磁共振对产物进行测试, 结果如下: ^1H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 4.10 (dt, $J=13.7, 7.3$ Hz, 2H), 3.00 (dt, $J=17.1, 6.9$ Hz, 1H), 1.92 (dt, $J=17.9, 6.9$ Hz, 1H), 1.32 (t, $J=7.0$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ 61.53、36.35、30.49、29.58、16.45, ^{31}P NMR (243 MHz, Chloroform-*d*) δ 30.42。其制备流程如图1所示。

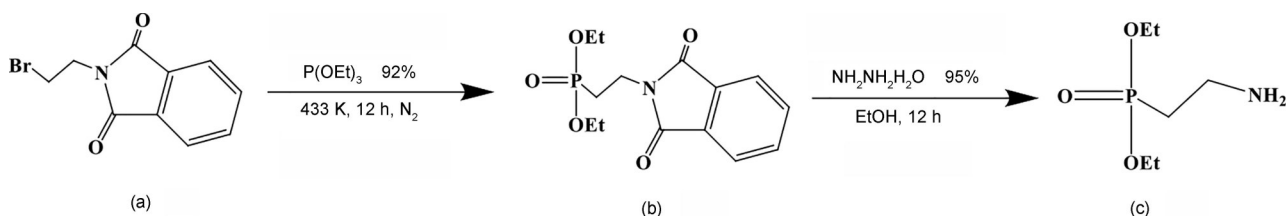


图1 (2-氨基乙基)磷酸二乙酯的制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of diethyl (2-aminoethyl) phosphonate preparation process

1.3 磷酸酯基团聚乙烯纤维材料的制备

UHMWPE 纤维辐照改性过程根据之前 Gao 等^[31]报道的方法合成; 采用1.5 MeV 电子加速器(中国科学院上海应用物理研究所)对UHMWPE 纤维进行辐照(10 kGy)。将辐照后的UHMWPE 浸没于体积分数10%的GMA/MeOH 溶液中, 用氮气吹脱去除溶液中的氧气后, 将反应器置于水浴中进行加热反应; 接枝反应完成后, 将接枝纤维放入索式提取器中, 以丙酮为溶剂抽提24 h, 去除未反应的单体和均聚物; 然后将样品放入真空烘箱60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重, 所得材料即为UHMWPE-g-GMA。其接枝率(D_g)通过式(1)计算得到。

本研究的纤维接枝率为140%。

$$D_g = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 代表接枝前纤维的质量, g; m_2 代表接枝后纤维的质量, g。

将1.0 g UHMWPE-g-GMA 纤维材料浸没于40 mL 1,4-二氧六环和10 mL (2-氨基乙基)磷酸二乙酯的混合液中, 在氮气氛围中60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应24 h, 然后用无水乙醇充分清洗, 在60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥, 所得材料即为UHMWPE-g-DEPP。通过式(1)计算得到(2-氨基乙基)磷酸二乙酯的接枝率为70%。纤维改性过程示意图见图2。

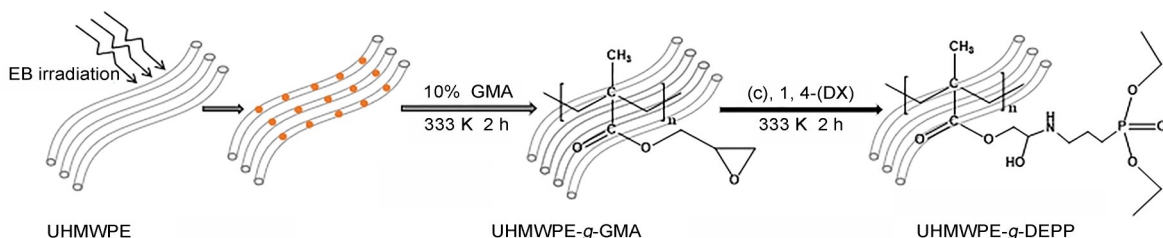


图2 磷酸酯基纤维改性制备示意图

Fig.2 Schematic diagram of phosphate ester based fiber modification process

1.4 纤维材料表征

采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, NICOLETIS10, 美国赛默飞-世尔) 研究材料表面官能团变化; X射线衍射谱图 (XRD, Bruker-AXS D8 Advance, 德国布鲁克公司) 测定纤维晶体结构变化; X射线光电子能谱 (XPS, PHI QUANTERA II, 日本真空) 分析改性及吸附铈前后材料表面元素变化; 扫描电镜 (SEM, JSM-7800F PRIME, 日本电子) 观察纤维改性前后的形貌变化; 热重测试 (TGA, TGA55, 美国TA) 探究材料的热稳定性; 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES, ICAP PRO, 美国赛默飞-世尔) 测定吸附前后溶液中铈浓度。表征使用的 UHMWPE-g-GMA 纤维接枝率为 140%, UHMWPE-g-DEPP 纤维接枝率为 70%。

1.5 吸附实验设计

1.5.1 吸附实验

采用批实验研究 UHMWPE-g-DEPP 纤维的吸附性能, 通过 1 mol/L HCl 和 NaOH 调节溶液 pH, 控制固液比为 0.2 g/L, 之后在设定的温度和振荡条件下进行吸附实验, 采用 ICP-OES 测定溶液中剩余铈浓度。采用式 (2) 计算铈吸附量 q_e (mg/g)。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 和 C_e 分别表示初始和达到吸附平衡时铈的质量浓度, mg/L; V 表示溶液体积, mL; m 表示纤维吸附剂的质量, g。

1.5.2 选择性吸附研究

在 10 mg/L 的铈溶液中分别加入各种金属阳离子。控制竞争金属离子浓度为 0.1 mol/L, 调节 pH 为 5.0 ± 0.1 , 在 25 °C, $m/V=0.2$ g/L 的条件下振荡吸附 8 h, 之后采用 ICP-OES 测定溶液中剩余铈浓度并通过式 (2) 计算吸附量。

1.5.3 吸附-解吸循环应用研究

将 10 mg UHMWPE-g-DEPP 材料浸没于 50 mL 浓度为 10 mg/g 的铈溶液中, 调节溶液 pH 为 5.0 ± 0.1 , 在 25 °C 条件下反应 8 h。将吸附铈后的纤维在 25 mL、0.1 mol/L 的盐酸中解吸 8 h, 然后用去离子水充分清洗, 60 °C 真空干燥后再次用于铈的吸附。通过式 (2) 和 (3) 计算其铈吸附量 q_e (mg/g) 和解吸率 R_D (%)。

$$R_D = \frac{C_{DR} \times V_1}{(C_0 - C_e) \times V} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_{DR} 表示解吸液中铈的质量浓度, mg/L; V_1 表示解吸液的体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 SEM 表征

采用 SEM 技术对纤维材料表面形貌进行研究, 结果如图 3 所示。原始 UHMWPE 表面光滑, 没有明显的沟壑和裂纹缺陷。接枝 GMA 和 (2-氨基乙基) 膦酸二酯后的纤维材料表面出现了明显的裂纹和凸起, 这是由于高能射线的辐照及化学改性过程会损伤纤维材料, 可能会导致纤维材料的机械性能等方面有所下降。

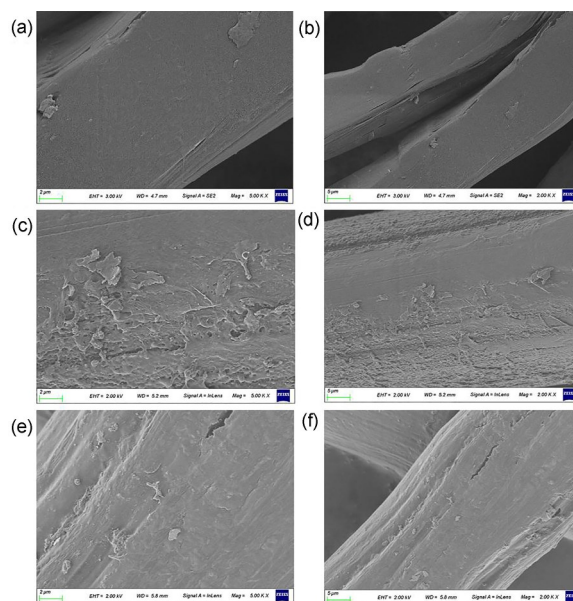


图3 UHMWPE (a)、(b); UHMWPE-g-GMA (c)、(d)和 UHMWPE-g-DEPP (e)、(f)的 SEM 图

Fig.3 SEM images of UHMWPE (a), (b); UHMWPE-g-GMA (c), (d); and UHMWPE-g-DEPP (e), (f)

2.1.2 FTIR 光谱

FTIR 谱图反映出材料改性和吸附前后材料表面主要官能团和化学结构的变化, 结果如图 4 (a) 所示。可以看出, 2910 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处为 UHMWPE 纤维的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰。与未接枝的 UHMWPE 纤维相比, 接枝后的纤维在 1729 cm^{-1} 处出现羰基的伸缩振动峰, 同时在 993 cm^{-1} 、 904 cm^{-1} 和 843 cm^{-1} 处出现环氧的伸缩振动峰, 充分表明成功将 GMA 接枝到纤维表面^[32]。

在与(2-氨基乙基)膦酸二乙酯开环反应后,纤维上环氧基团的伸缩振动峰消失,在 $3\ 100\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 出现-OH和-NH的振动峰,同时在 $1\ 391\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 016\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 220\ \text{cm}^{-1}$ 处出现C-N、P-O-C、P=O的振动峰^[33-37],表明UHMWPE-g-DEPP纤维的成功制备。此外,在吸铀后该纤维的红外光谱中,在 $950\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了O=U=O的吸收峰,表明铀成功地被吸附在UHMWPE-g-DEPP表面。

2.1.3 纤维的晶体结构

本文进一步采用XRD研究辐射接枝和化学修饰过程对UHMWPE纤维晶体结构的影响,结果如图4(b)所示。改性前后UHMWPE纤维的XRD谱图高度相似,表明辐射接枝以及后修饰过程中未对UHMWPE的结构造成明显破坏。XRD和SEM测试结果表明,UHMWPE纤维在改性后仍有

效保持原始纤维的结构特征^[38-39]。

2.1.4 纤维的热稳定性

将接枝改性前后的UHMWPE纤维进行热重测试分析,结果如图4(c)所示。原始的UHMWPE纤维呈现出一步热分解过程,这对应纤维材料中的碳链分解,其初始分解温度约为 $400\ ^\circ\text{C}$ 。接枝GMA后,UHMWPE-g-GMA纤维表现出三步热分解过程,分别对应接枝在纤维表面的接枝链和基材的聚合物链段的热降解,其初始热分解温度约为 $190\ ^\circ\text{C}$ 。在UHMWPE-g-GMA纤维上引入(2-氨基乙基)膦酸二乙酯后,该纤维呈现出四步热分解过程,分别对应着磷酸酯基、磷酸基团、GMA和基材碳链热分解的失重过程^[40-41],其初始分解温度约为 $180\ ^\circ\text{C}$ 。TGA结果进一步证明了GMA和(2-氨基乙基)膦酸二乙酯被成功引入到UHMWPE纤维上。

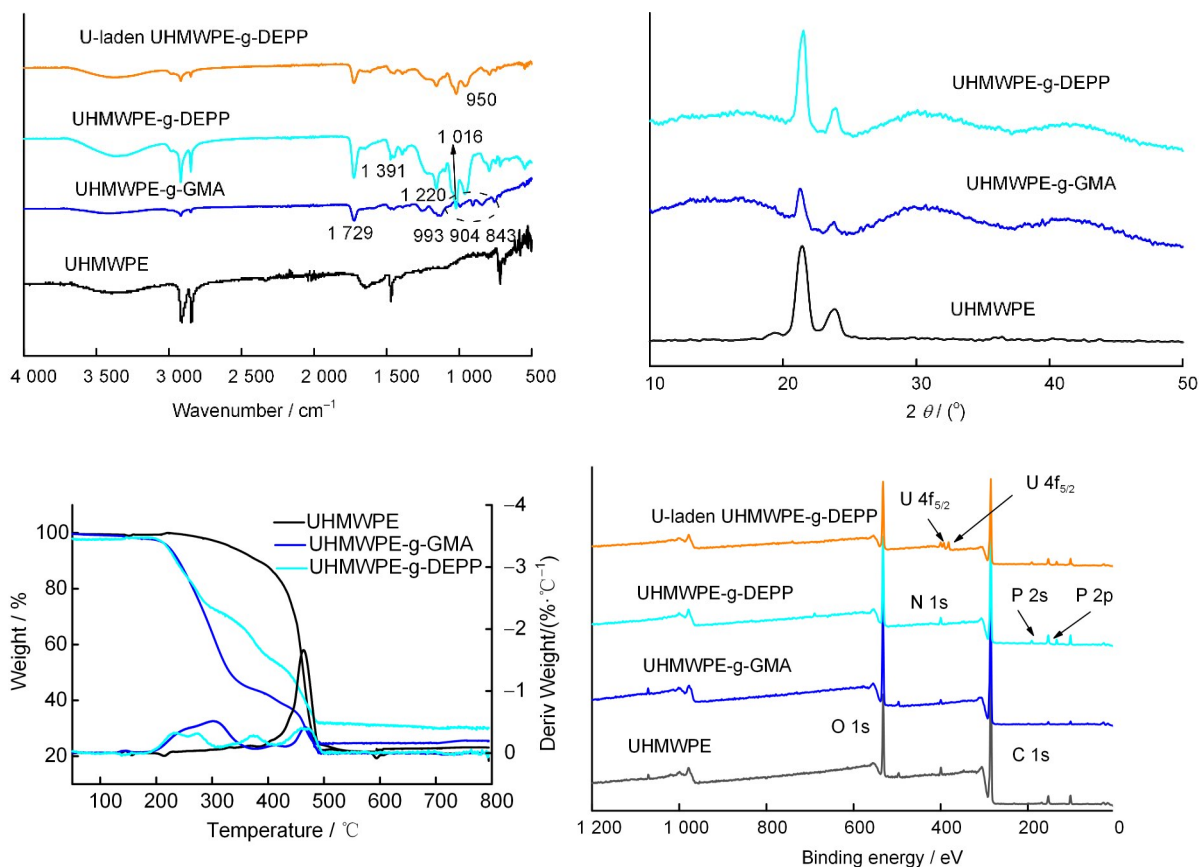


图4 UHMWPE、UHMWPE-g-GMA、UHMWPE-g-DEPP和吸附铀后UHMWPE-g-DEPP的FTIR光谱(a)、XRD谱图(b)、TGA谱图(c)和XPS全谱(d)

Fig.4 FTIR spectra (a), XRD patterns (b), TGA patterns (c), and XPS survey spectra (d) of UHMWPE, UHMWPE-g-GMA, UHMWPE-g-DEPP, and U-laden UHMWPE-g-DEPP

2.1.5 XPS能谱研究

通过XPS技术分析探究纤维材料的元素组成

及化学形态,测试中使用的吸附铀后的UHMWPE-g-DEPP纤维的铀吸附量为 $23.5\ \text{mg/g}$,结果如图4

(d) 所示。在接枝 (2-氨基乙基) 磷酸二酯和吸附铀后 UHMWPE-g-DEPP 的 XPS 全谱中, 在约 134.0 eV、191.0 eV、382.0 eV 和 392.0 eV 处出现了对应于 P2p、P2s、U4f_{7/2} 和 U4f_{5/2} 的特征峰, 表明改性纤维材料的成功制备及其对铀酰离子的吸附性能^[26]。UHMWPE、UHMWPE-g-GMA 和 UHMWPE-g-DEPP 的 C1s、O1s、P2p 和 U4f 分峰拟合结果如图 5 和表 1~3 所示。UHMWPE 纤维和 UHMWPE-g-GMA 纤维的 C1s 分峰拟合为 (283.8±0.1) eV、(284.8±0.1) eV、(286.4±0.1) eV、(288.1±0.1) eV 和 (289.0±0.1) eV 处的 5 个特征峰, 它们分别对应于碳化物、C-C、C-O、C=O 和 COOH^[38]; UHMWPE 纤维中理论上仅含有 C-C 键, 不过因 UHMWPE 纤维在合成过程中可能会沾染多种杂质, 故需对 UHMWPE 纤维中可能存在的各种碳基

团进行拟合, 结果显示, 这些含氧碳基团虽存在其中, 但含量很低。接枝 GMA 后 C-O 含量显著高, 这进一步验证了 GMA 被成功修饰在 UHMWPE 上。UHMWPE-g-DEPP 的 O1s 分峰拟合为 (531.0±0.1) eV、(532.1±0.1) eV 和 (533.2±0.1) eV, 分别对应 C=O/P=O、C-O/P-O-C 和 -OH 3 个特征峰^[42]。UHMWPE-g-DEPP 的 P2p 分峰拟合为 133.46 eV 和 134.26 eV 处对应于 P2p_{3/2} 和 P2p_{1/2} 的两个特征峰。依据 O1s 和 P2p 分峰拟合结果可以看出, 吸附铀后 C=O/P=O 和 P2p_{1/2} 的键能分别依次由 531.00 eV 升高至 531.18 eV 和 134.26 eV 升高至 134.44 eV, 这主要由于铀酰离子的吸电子效应, 导致 P 和 O 元素附近的电子云密度降低, 致使 P 和 O 的结合能 (BE) 向着高能方向偏移^[34]。

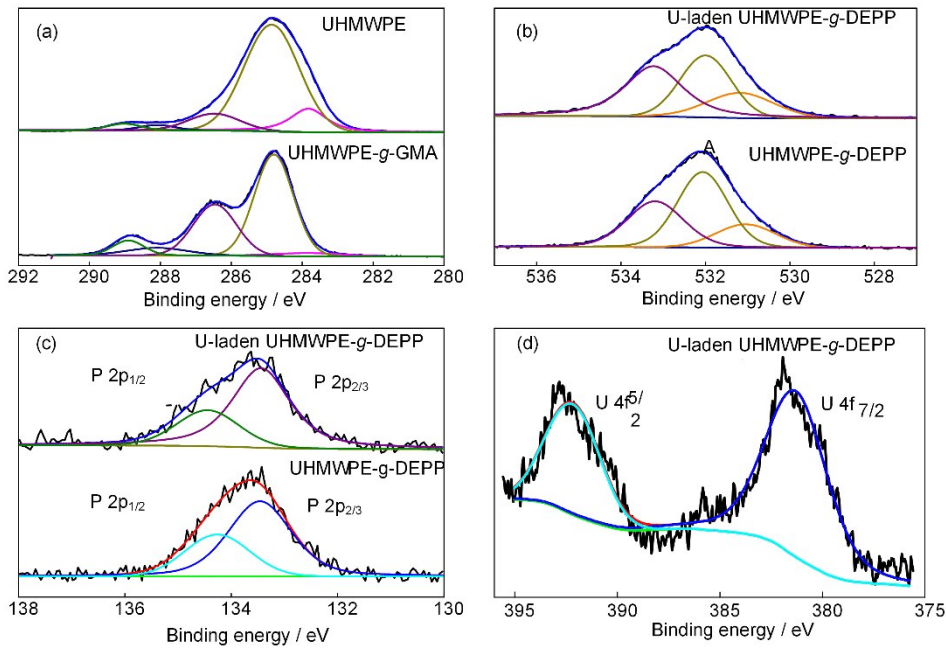


图5 UHMWPE、UHMWPE-g-GMA、UHMWPE-g-DEPP 和吸附铀后 UHMWPE-g-DEPP 的 XPS C1s (a), O1s (b), P2p (c) 和 U4f (d) 谱图

Fig.5 XPS C1s (a), O1s (b), P2p (c), and U4f (d) spectra of UHMWPE, UHMWPE-g-GMA, UHMWPE-g-DEPP and U-laden UHMWPE-g-DEPP

表1 XPS C1s 光谱的曲线拟合结果
Table 1 Curve fitting results of XPS C1s spectra

	特征峰 Peak	结合能 / eV Binding energy	半峰宽 / eV Full width half maximum	物质的量分数 / % Mole fraction
UHMWPE	碳化物 Carbide C	283.82	1.22	14.0
	C-C	284.86	1.82	70.7
	C-O	286.48	1.70	10.4
	C=O	288.09	1.17	2.25
	COOH	289.02	1.10	2.65
UHMWPE-g-GMA	碳化物 Carbide C	283.82	2.36	3.32

续表

特征峰 Peak	结合能 / eV Binding energy	半峰宽 / eV Full width half maximum	物质的量分数 / % Mole fraction
C-C	284.80	1.29	53.8
C-O	286.46	1.99	29.8
C=O	288.09	1.43	6.61
COOH	288.90	1.02	6.44

表2 XPS O1s光谱的曲线拟合结果
Table 2 Curve fitting results of XPS O1s spectra

特征峰 Peak	结合能 / eV Binding energy	半峰宽 / eV Full width half maximum	物质的量分数 / % Mole fraction
UHMWPE-g-DEPP	C=O/P=O	531.00	20.3
	C-O/P-O-C	532.07	36.1
	OH	533.19	43.6
U-laden UHMWPE-g-DEPP	C=O/P=O	531.18	17.2
	C-O/P-O-C	532.00	46.2
	OH	533.23	36.6

表3 XPS P2p光谱的曲线拟合结果
Table 3 Curve fitting results of XPS P2p spectra

特征峰 Peak	结合能 / eV Binding energy	半峰宽 / eV Full width half maximum	物质的量分数 / % Mole fraction
UHMWPE-g-DEPP	P2p _{3/2}	133.46	67.0
	P2p _{1/2}	134.26	33.0
U-laden UHMWPE-g-DEPP	P2p _{3/2}	133.44	71.7
	P2p _{1/2}	134.44	28.3

2.2 UHMWPE-g-DEPP的吸附性能研究

2.2.1 pH对吸附性能的影响

采用批实验深入研究了UHMWPE表面修饰的磷酸酯官能团对其吸铀性能的影响。如图6(a)所示,磷酸酯基团的引入极大地提高了UHMWPE对铀的吸附能力。吸附剂的吸铀能力随着溶液初始pH的升高而逐渐升高至49.1 mg/g (pH=7.0),然后随着溶液初始pH的进一步升高而逐渐下降。这主要是因为铀在溶液中的化学形态和吸附剂表面的质子化-去质子化反应强烈依赖于溶液pH。在强酸性溶液中吸附剂表面质子化带正电荷而铀酰离子主要以带正电荷的游离态(UO₂²⁺)形式存在,因此,铀酰离子在强酸性溶液中难以吸附去除;吸附剂表面的质子化程度随着pH的上升而逐渐降低,并逐渐去质子化带负电荷,这导致铀离子的吸附去除随着pH的上升而逐渐增加^[30, 43-44];在近中性和强碱性溶液中铀离子主要以带负电荷和中性的水合铀离子形式存在,同时吸附剂表面由于

去质子化而带负电荷,这导致UHMWPE-g-DEPP对铀的吸附容量随着pH的进一步升高而逐渐下降。结果显示,UHMWPE-g-DEPP对铀酰吸附的最适pH约为7.5。但是,由于含铀废液pH通常是偏酸性的,因此后续吸附实验均在溶液初始pH为5.0的条件下进行。在以往的相关工作中,Rajaei等^[33]将磷酸三丁酯固定于金属有机框架材料UiO-66制备得到一种新材料并将其应用于铀的提取。Yuan等^[44]通过磷酸酯对介孔二氧化硅材料进行修饰制备得到一种新材料并用于铀提取。本研究采用含磷酸酯基团的有机物通过辐照和化学改性制备得到磷酸酯基团改性的纤维材料,具备成本低、回收方便、布置简单、稳定等优点。

2.2.2 反应时间的影响

反应时间对纤维吸附铀的影响研究结果如图6(b)所示。铀的吸附容量随着反应时间的上升而快速增加,8 h后逐渐趋于平衡。其原因是吸附是一个动态的吸附-脱附过程,在起始阶段前期溶液

中的铀浓度较大而吸附剂表面铀浓度低，宏观的吸附速率快；随着吸附的进行，溶液中铀浓度逐渐降低而吸附剂表面铀浓度逐渐增加，这导致吸附-脱附逐渐达到平衡而宏观的吸附量逐渐趋于平衡^[46]。

采用式(4)和式(5)的准一阶动力学模型和准二阶动力学模型对相关的吸附动力学数据进行拟合^[15]。

准一阶动力学模型见式(4)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

准二阶动力学模型见式(5)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中： k_1 、 k_2 表示准一阶和二阶动力学吸附常数，

min^{-1} 。相关拟合参数表明，准二阶动力学模型的相关系数 R^2 (0.995)显著优于准一阶动力学模型(0.983)的相关系数，这说明铀在UHMWPE-g-DEPP表面的吸附过程更符合准二阶动力学模型。依据准二阶动力学模型模拟结果，在 $\text{pH}=5.0$ 、 $m/V=0.2 \text{ g/L}$ 和 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下，铀在该纤维表面的最大理论吸附量为 28.5 mg/g 。

2.2.3 反应温度的影响

反应温度对铀酰离子在UHMWPE-g-DEPP表面吸附的影响研究结果如图6(c)所示。铀酰离子在UHMWPE-g-DEPP表面吸附量随着反应温度的上升而逐渐增加。采用式(6)和式(7)所对应的Langmuir和Freundlich热力学模型对热力学数据进行拟合研究，结果和参数见图6(c)和表4^[16]。

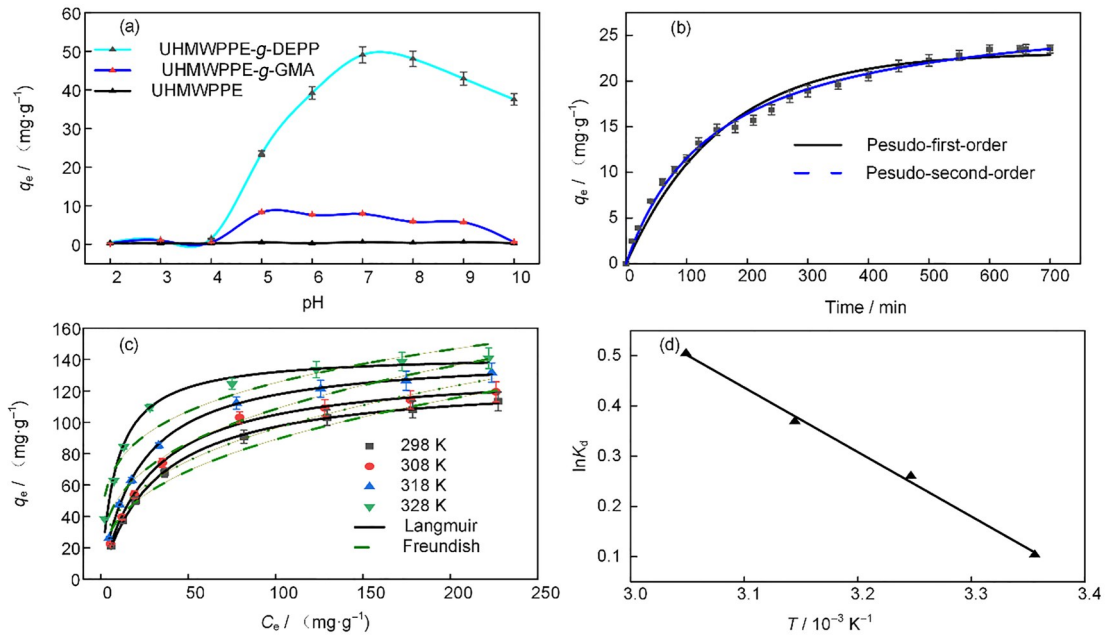


图6 pH(a)、反应时间(b)、反应温度(c)和 $\ln K_d - 1/T$ (d)对UHMWPE、UHMWPE-g-GMA和UHMWPE-g-DEPP吸附U(VI)的影响； $m/V=0.2 \text{ g/L}$:(a) $T=298 \text{ K}$; $t=24 \text{ h}$;(b) $\text{pH}=5.0$; $T=298 \text{ K}$;(c) $\text{pH}=5.0$; $t=8 \text{ h}$

Fig.6 Effects of pH (a), contact time (b), reaction temperature (c), and $\ln K_d - 1/T$ (d) on the adsorption of U(VI) on UHMWPE, UHMWPE-g-GMA, and UHMWPE-g-DEPP. $m/V=0.2 \text{ g/L}$. (a) $T=298 \text{ K}$; $t=24 \text{ h}$; (b) $\text{pH}=5.0$; $T=298 \text{ K}$; (c) $\text{pH}=5.0$; $t=8 \text{ h}$

Langmuir模型见式(6)，Freundlich模型见式(7)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

式中： k_L 为Langmuir的常数， L/mg ； k_F 是Freundlich常数， mg/g ； $1/n$ 表示吸附强度常数。结果表明，采用Langmuir模型拟合的相关系数显著

优于Freundlich模型的相关参数，这说明铀酰离子在UHMWPE-g-DEPP表面的吸附更符合Langmuir模型，并倾向于单分子层吸附。

通过研究在4种温度下铀在UHMWPE-g-DEPP上的吸附等温线得到相关的热力学参数：吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH°)和熵变(ΔS°)。相关的计算公式见式(8)~(10)^[16]。

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

式中： K_d 为热力学分配系数，L/g； ΔS^0 、 ΔH^0 和 ΔG 分别为吸附过程中的熵、焓和吉布斯自由能变化，J/(mol·K)； R 为理想气体常数，8.314 J/(mol·K)； T 为绝对温度，K。

ΔH^0 和 ΔS^0 是根据 $\ln K_d$ 和 $1/T$ 的线性回归得到，其结果如图6(d)和表5所示。结果显示， ΔH^0 为正值，表明吸附是吸热反应，温度的提高有利于吸附反应的进行； ΔS^0 为正值且 ΔG^0 为负值则验证了吸附反应的自发性^[47]。

表4 pH=5.0条件下U(VI)在UHMWPE-g-DEPP上吸附等温线的Langmuir和Freundlich模型拟合参数
Table 4 Parameters calculated from the Langmuir and Freundlich models for U(VI) adsorption on UHMWPE-g-DEPP at pH=5.0

T / K	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} /(mg·g ⁻¹)	K_L /(L·mg ⁻¹)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
298	128	0.032 0	0.999	16.4	0.368	0.964
308	134	0.035 7	0.998	19.1	0.351	0.943
318	143	0.045 8	0.999	24.6	0.322	0.948
328	144	0.011 5	0.989	44.2	0.226	0.933

2.2.4 竞争性共存离子的影响

含铀放射性废液中通常含有的大量金属离子是影响铀富集分离的重要因素之一^[47]。本文中通

过在溶液中加入部分典型金属离子(Na⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Sr²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺、Ce³⁺、La³⁺和Al³⁺)来研究其对改性纤维铀的去除性能影响，其结果如图7(a)所示。UHMWPE-g-DEPP表现出对铀的选择吸附性能，在与多种高浓度金属离子竞争吸附时，其对铀的吸附容量均保持较高水平。这展现了该改性纤维在含铀放射性废液工程化处理领域的应用潜能。

表5 UHMWPE-g-DEPP吸附U(VI)的热力学参数
Table 5 Thermodynamic parameters of U(VI) adsorption by UHMWPE-g-DEPP

T / K	$\ln K_d$	热力学参数 Thermodynamic parameters		
		ΔG^0 /(kJ·mol ⁻¹)	ΔH^0 /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
298	0.104	-0.24	10.7	36.7
308	0.261	-0.60		
318	0.369	-0.97		
328	0.505	-1.33		

2.2.5 吸附-解吸循环利用研究

材料的可重复利用性能是评估材料适应性的关键经济因素之一。将完成吸附的UHMWPE-g-DEPP纤维置于0.1 mol/L盐酸中解吸后进行循环使用，其结果如图7(b)所示。在5次吸附-解吸附循环实验后该纤维对铀仍保持较高吸附量。该实验结果表明，UHMWPE-g-DEPP纤维具有良好的循环使用性能。

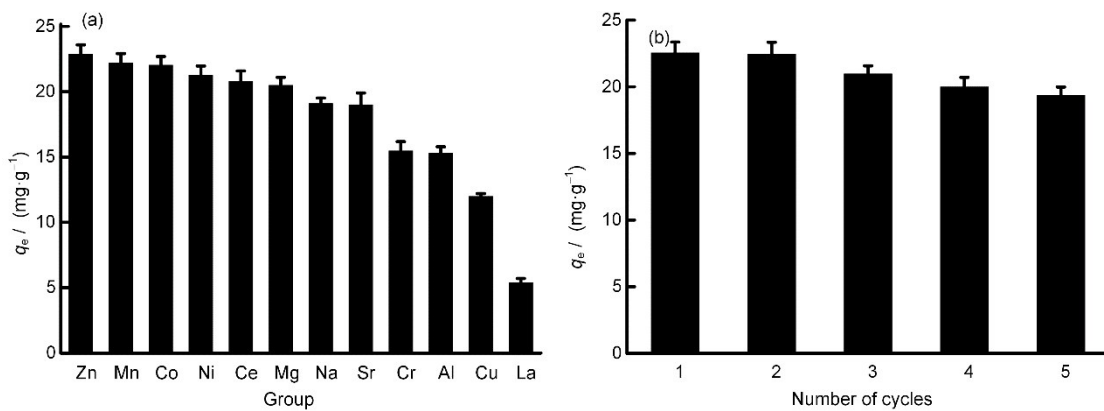


图7 竞争性阳离子影响(a),吸附-解吸循环(b), $T=298\text{ K}$, $m/V=0.2\text{ g/L}$, $\text{pH}=5.0$, $t=8\text{ h}$
Fig.7 Competitive cation effect (a), adsorption desorption cycle (b), $T=298\text{ K}$, $m/V=0.2\text{ g/L}$, $\text{pH}=5.0$, $t=8\text{ h}$

3 结论

本研究以具有优异机械性能的UHMWPE纤维为基材，通过物理辐照和化学修饰在UHMWPE纤

维上引入磷酸酯基团，成功地制备出UHMWPE-g-DEPP纤维，并通过FTIR、SEM、XRD、TGA、XPS对其微观结构和化学组成进行表征分析。通

过系列吸附实验对其吸附性能进行研究, 结果表明: 在 $\text{pH}=5.0$, $T=298\text{ K}$, $m/V=0.2\text{ g/L}$ 条件下, 该纤维对铀的最大吸附量可达 113.2 mg/g ; 吸附过程遵循准二阶动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 且表现出良好的重复利用性能, 在循环使用 5 次后该纤维仍维持较高的铀吸附量, 展现出潜在实际使用价值。

作者贡献声明 邵大冬和高乾宏负责本文的方法构思、实验及文章撰写指导、修改; 金长先负责文章的撰写、实验、数据处理及相关资料的归纳总结。所有作者均阅读并同意最终文本。

参考文献

- Zhao L, Wang S Y, Zhuang H H, *et al.* Facile synthesis of low-cost MnPO_4 with hollow grape-like clusters for rapid removal uranium from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **434**: 128894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128894.
- Abney C W, Mayes R T, Saito T, *et al.* Materials for the recovery of uranium from seawater[J]. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(23): 13935-14013. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00355.
- Ahmad M, Chen J J, Yang K, *et al.* Preparation of amidoxime modified porous organic polymer flowers for selective uranium recovery from seawater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **418**: 129370. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129370.
- Xuan K, Wang J, Gong Z H, *et al.* Hydroxyapatite modified ZIF-67 composite with abundant binding groups for the highly efficient and selective elimination of uranium (VI) from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **426**: 127834. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127834.
- Bai Z Q, Yuan L Y, Zhu L, *et al.* Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(2): 525-534. DOI: 10.1039/C4TA04878D.
- El-Maghrabi H H, Younes A A, Salem A R, *et al.* Magnetically modified hydroxyapatite nanoparticles for the removal of uranium(VI): preparation, characterization and adsorption optimization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **378**: 120703. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.096.
- 敖浚轩, 徐晓, 李玉娜, 等. 海水提铀研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2019, **37**(2): 020101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2019.rrj.37.020101.
- AO Junxuan, XU Xiao, LI Yuna, *et al.* Research progress in uranium extraction from seawater[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2019, **37**(2): 020101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2019.rrj.37.020101.
- Liao J, Xiong T, Zhao Z B, *et al.* Synthesis of a novel environmental-friendly biocarbon composite and its highly efficient removal of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **374**: 134059. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134059.
- Abbaszadeh S, Keshtkar A R, Ali Mousavian M. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **220**: 161-171. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.029.
- Li R, Li Y N, Zhang M J, *et al.* Phosphate-based ultrahigh molecular weight polyethylene fibers for efficient removal of uranium from carbonate solution containing fluoride ions[J]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2018, **23**(6): 1245. DOI: 10.3390/molecules23061245.
- Li X, Liu Z R, Huang M. Purification of uranium-containing wastewater by adsorption: a review of research on resin materials[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, **331**(7): 3043-3075. DOI: 10.1007/s10967-022-08370-6.
- Wang H, Zheng B H, Xu T H, *et al.* Macroporous hydrogel membrane by cooperative reaming for highly efficient uranium extraction from seawater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **289**: 120823. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120823.
- Chu J, Huang Q G, Dong Y H, *et al.* Enrichment of uranium in seawater by glycine cross-linked graphene oxide membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **444**: 136602. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136602.
- Hua Y L, Wang W, Hu N, *et al.* Enrichment of uranium from wastewater with nanoscale zero-valent iron (nZVI) [J]. *Environmental Science: Nano*, 2021, **8**(3): 666-674. DOI: 10.1039/D0EN01029D.
- Manos M J, Kanatzidis M G. Layered metal sulfides capture uranium from seawater[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(39): 16441-16446. DOI: 10.1021/ja308028n.

- 16 Wang Z, Xu C, Lu Y X, *et al.* Visualization of adsorption: luminescent mesoporous silica-carbon dots composite for rapid and selective removal of U(VI) and *in situ* monitoring the adsorption behavior[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, **9**(8): 7392-7398. DOI: 10.1021/acsami.6b13427.
- 17 Bi C L, Zhang C H, Ma F Q, *et al.* Growth of a mesoporous Zr-MOF on functionalized graphene oxide as an efficient adsorbent for recovering uranium(VI) from wastewater[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, **323**: 111223. DOI: 10.1016/j.micromeso. 2021. 111223.
- 18 Bhalara P D, Punetha D, Balasubramanian K. A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, **2** (3): 1621-1634. DOI: 10.1016/j.jece.2014.06.007.
- 19 冯健, 何桂强, 魏艳霞, 等. 海水提铀吸附材料研究进展 [J]. 化工新型材料, 2022, **50**(3): 1-7. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2022.03.001.
FENG Jian, HE Guiqiang, WEI Yanxia, *et al.* Research progress on adsorption material for U extraction from seawater[J]. New Chemical Materials, 2022, **50**(3): 1-7. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2022.03.001.
- 20 Candadai A A, Weibel J A, Marconnet A M. Thermal conductivity of ultrahigh molecular weight polyethylene: from fibers to fabrics[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, **2**(2): 437-447. DOI: 10.1021/acsapm.9b00900.
- 21 冯鑫鑫, 邱龙, 张明星, 等. 偕胺肟基超高分子量聚乙烯纤维对含氟含铀溶液中铀的吸附性能研究[J]. 核技术, 2020, **43**(2): 020301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.020301.
FENG Xinxin, QIU Long, ZHANG Mingxing, *et al.* Preparation of amidoxime-based ultra-high molecular weight polyethylene fiber for removing uranium from fluorine-containing wastewater[J]. Nuclear Techniques, 2020, **43**(2): 020301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.020301.
- 22 Xie C Y, Jing S P, Wang Y, *et al.* Adsorption of uranium (VI) onto amidoxime-functionalized ultra-high molecular weight polyethylene fibers from aqueous solution[J]. Nuclear Science and Techniques, 2017, **28**(7): 1-8. DOI: 10.1007/s41365-017-0251-6.
- 23 Patel K, Chikkali S H, Sivaram S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2020, **109**: 101290. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101290.
- 24 Yu R, Lu Y R, Zhang X S, *et al.* Amidoxime-modified ultrathin polyethylene fibrous membrane for uranium extraction from seawater[J]. Desalination, 2022, **539**: 115965. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115965.
- 25 Di T, Tan D G, Yu Q, *et al.* Ultra-high performance of hyper-crosslinked phosphate-based polymer for uranium and rare earth element adsorption in aqueous solution[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2019, **35**(43): 13860-13871. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02459.
- 26 Dutta R K, Shaida M A, Singla K, *et al.* Highly efficient adsorptive removal of uranyl ions by a novel graphene oxide reduced by adenosine 5'-monophosphate (RGO-AMP)[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, **7**(2): 664-678. DOI: 10.1039/C8TA09746A.
- 27 Li L, Ma R, Wen T, *et al.* Functionalization of carbon nanomaterials by means of phytic acid for uranium enrichment[J]. Science of the Total Environment, 2019, **694**: 133697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133697.
- 28 Xu X, Ding X J, Ao J X, *et al.* Preparation of amidoxime-based PE/PP fibers for extraction of uranium from aqueous solution[J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, **30**(2): 1-13. DOI: 10.1007/s41365-019-0543-0.
- 29 Wei Y Q, Zhang L X, Shen L, *et al.* Positively charged phosphonate-functionalized mesoporous silica for efficient uranium sorption from aqueous solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, **221**: 1231-1236. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.04.056.
- 30 Graillot A, Monge S, Faur C, *et al.* Synthesis by RAFT of innovative well-defined (co)polymers from a novel phosphorus-based acrylamide monomer[J]. Polymer Chemistry, 2013, **4**(3): 795-803. DOI: 10.1039/C2PY20720F.
- 31 Gao Q H, Hua J T, Li R, *et al.* Radiation-induced graft polymerization for the preparation of a highly efficient UHMWPE fibrous adsorbent for Cr(VI) removal[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, **130**: 92-102. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.08.004.
- 32 邱龙, 冯鑫鑫, 张明星, 等. 偕胺肟基聚乙烯无纺布的制备及其铀吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2021, **39**(2): 020201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.020201.
QIU Long, FENG Xinxin, ZHANG Mingxing, *et al.*

- Preparation of amidoximated polyethylene nonwoven fabric and its uranium adsorption performance[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2021, **39**(2): 020201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rrj.39.020201.
- 33 Rajaei A, Ghani K, Jafari M. Modification of UiO-66 for removal of uranyl ion from aqueous solution by immobilization of tributyl phosphate[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2021, **133**(1): 14. DOI: 10.1007/s12039-020-01864-4.
- 34 Wang C, Xiao F Z, Pu Y Q, *et al.* Preparation of *p*-carboxyphenyl azo calix[4]arene phosphate derivative and its extraction properties toward uranium(VI) [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, **317**(3): 1235-1241. DOI: 10.1007/s10967-018-6000-4.
- 35 Liao Y, Wang M, Chen D J. Electrosorption of uranium (VI) by highly porous phosphate-functionalized graphene hydrogel[J]. *Applied Surface Science*, 2019, **484**: 83-96. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.04.103.
- 36 Liu W J, Wang Q L, Wang H Q, *et al.* Adsorption of uranium by chitosan/*Chlorella pyrenoidosa* composite adsorbent bearing phosphate ligand[J]. *Chemosphere*, 2022, **287**: 132193. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132193.
- 37 Singh G, Nayal A, Malhotra S, *et al.* Dual functionalized chitosan based composite hydrogel for haemostatic efficacy and adhesive property[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, **247**: 116757. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116757.
- 38 Shao D D, Li Y Y, Wang X L, *et al.* Phosphate-functionalized polyethylene with high adsorption of uranium(VI) [J]. *ACS Omega*, 2017, **2**(7): 3267-3275. DOI: 10.1021/acsomega.7b00375.
- 39 Alamo R G, Jeon K, Smith R L, *et al.* Crystallization of polyethylenes containing chlorines: precise vs random placement[J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(19): 7141-7151. DOI: 10.1021/ma801152p.
- 40 Boubekeur B, Belhaneche-Bensemra N, Massardier V. Low-density polyethylene/poly(lactic acid) blends reinforced by waste wood flour[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2020, **26**(4): 443-451. DOI: 10.1002/vnl.21759.
- 41 Özmen F, Korpayev S, Kavaklı P A, *et al.* Activation of inert polyethylene/polypropylene nonwoven fiber (NWF) by plasma-initiated grafting and amine functionalization of the grafts for Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) and Pb(II) removal[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, **174**: 105234. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105234.
- 42 Siow K S, Britcher L, Kumar S, *et al.* Deposition and XPS and FTIR analysis of plasma polymer coatings containing phosphorus[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2014, **11**(2): 133-141. DOI: 10.1002/ppap.201300115.
- 43 Chen S P, Hong J X, Yang H X, *et al.* Adsorption of uranium(VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, **126**: 253-258. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.09.002.
- 44 Yuan L Y, Liu Y L, Shi W Q, *et al.* High performance of phosphonate-functionalized mesoporous silica for U(VI) sorption from aqueous solution[J]. *Dalton Transactions*, 2011, **40**(28): 7446-7453. DOI: 10.1039/c1dt10085h.
- 45 Liu J M, Yin X H, Liu T. Amidoxime-functionalized metal-organic frameworks UiO-66 for U(VI) adsorption from aqueous solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, **95**: 416-423. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.08.012.
- 46 Gao Q H, Wang M L, Zhao J C, *et al.* Fabrication of amidoxime-appended UiO-66 for the efficient and rapid removal of U(VI) from aqueous solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, **329**: 111511. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111511.
- 47 De Decker J, Rochette J, De Clercq J, *et al.* Carbamoylmethylphosphine oxide-functionalized MIL-101(Cr) as highly selective uranium adsorbent[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, **89**(11): 5678-5682. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b00821.